

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 27 304 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 07 C 233/17
C 07 C 231/02
C 11 D 3/32
C 11 D 1/52

⑦① Aktenzeichen: 198 27 304.5
⑦② Anmeldetag: 19. 6. 98
⑦③ Offenlegungstag: 25. 2. 99

DE 198 27 304 A 1

⑥⑤ Innere Priorität:
197 32 327. 8 28. 07. 97

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE; Henkel S.A.
Industrias Químicas, Sao Paulo/São Paulo, BR

⑦④ Vertreter:
Patentassessoren Mathes und Hase, 40589
Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Marten, Oscar, São José dos Campos, BR; Sato,
Setsuo, Jacareí, BR; Filho, Arnaldo Ferreira,
Jacareí, BR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkanolamiden

⑤⑦ Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von
Fettsäurealkanolamiden, bei dem man Triglyceride der
Formel (I):



in der R¹CO, R²CO und R³CO unabhängig voneinander für
lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte
Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit Al-
kanolaminen der Formel (II) umgesetzt,



in der R⁴ für einen linearen oder verzweigten Hydroxyl-
alkylrest, R⁵ für einen linearen oder verzweigten Alkylrest
und R⁶ für R⁴ oder R⁵ steht, und das bei der Amidierung
freigesetzte Glycerin entfernt. Das Verfahren zeichnet sich
durch hohe Umsätze aus und führt zu Produkten mit be-
sonders vorteilhaften Verdickereigenschaften.

DE 198 27 304 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkanolamiden, bei dem man Triglyceride mit Alkanolaminen umsetzt sowie die Verwendung der Reaktionsprodukte als Verdickungsmittel.

Stand der Technik

Fettsäurealkanolamide, vorzugsweise solche auf Basis von Kokosfettsäuren, stellen bekannte Verdickungsmittel und Schaumstabilisatoren beispielsweise für die Herstellung von Haarshampoos und manuellen Geschirrspülmitteln dar. Stellvertretend für den umfangreichen Stand der Technik sei hier auf die beiden Druckschriften US 2.588.197 (Emulsol) und EP-B1 0 652 741 (L'Oréal) verwiesen. Üblicherweise erfolgt die Synthese durch Umsetzung von Alkanolaminen mit Fettsäuremethylestern, wobei im Rahmen der Amidierung Methanol freigesetzt wird. Übersichtsarbeiten zu diesem Thema sind beispielsweise von Hoffmann in Seifen-Öle-Fette-Wachse 25, 745 (1957) und Fairheller in J. Am. Oil Chem. Soc. 71, 863 (1994) erschienen. Obschon die Stoffe schon seit Mitte der 40er Jahre im industriellen Maßstab hergestellt und eingesetzt werden, bestehen nach wie vor zwei wesentliche Probleme: der Umsatz der Amidierung über die Methylester-Route liegt bei nur etwa 85% und die verdickende Wirkung ist nicht immer ausreichend.

Demzufolge hat die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin bestanden, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkanolamiden zur Verfügung zu stellen, mit dessen Hilfe höhere Umsätze erzielt werden können und das zu Produkten führt, die in tensidischen Lösungen eine höhere Viskosität aufbauen bzw. die in vergleichsweise geringeren Mengen zu den gleichen Viskositäten führen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkanolamiden, bei dem man Triglyceride der Formel (I),



in der R^1CO , R^2CO und R^3CO unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit Alkanolaminen der Formel (II) umsetzt,



in der R^4 für einen linearen oder verzweigten Hydroxyalkylrest, R^5 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest und R^6 für R^4 oder R^5 steht, und das bei der Amidierung freigesetzte Glycerin entfernt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die durch direkte Umsetzung von Triglyceriden mit Alkanolaminen erhaltenen Fettsäurealkanolamide in tensidischen Zubereitungen zu einem deutlich höheren Viskositätsaufbau führen, als dies mit vergleichbaren Produkten möglich ist, die über die Amidierung von Fettsäuremethylestern erhalten werden. Damit ist es nun möglich, entweder die Viskosität in Zubereitungen wie Haarshampoos oder manuellen Handgeschirrspülmitteln anzuheben oder bei konstanter Rheologie die Einsatzmenge an Alkanolamid zu reduzieren. Abgesehen von der niedrig veredelten und daher kostengünstigeren Rohstoffbasis, besteht ein weiterer unerwarteter Vorteil des Verfahrens darin, daß die Amidierung der Triglyceride mit deutlich höheren Umsätzen im Bereich von 90 bis 93% abläuft.

Triglyceride

Die Auswahl der Triglyceride ist an sich unkritisch und richtet sich ausschließlich nach Verfügbarkeit und gewünschter Performance der Endprodukte. Vorzugsweise setzt man Triglyceride der Formel (I) ein, in der R^1CO , R^2CO und R^3CO für Acylreste mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen. Die Triglyceride können synthetischer Art sein und sich dann von den folgenden Fettsäuren ableiten: Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isoridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Dabei können Triglyceride mit einheitlichem Fettsäuremuster eingesetzt werden, es ist aber ebenso möglich, Triglyceride mit unterschiedlichen Fettsäurekomponenten zu verwenden, die dann mehr den natürlichen Fetten und Ölen vergleichbar sind. Vorzugsweise werden Triglyceride auf Basis von Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und/oder Isostearinsäure eingesetzt. Anstelle der synthetischen Triglyceride können natürlich auch direkt bzw. nach Raffination Fette und Öle pflanzlicher oder tierischer Herkunft eingesetzt werden als da sind: Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Babassuöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Olivenöl und Rindertalg als bevorzugte Einsatzstoffe sowie Erdnußöl, Leinöl, Baumwollsaatöl, Korianderöl, Meadowfoamöl, Chaulmoograöl, Schweineschmalz und Fischöl als Beispiele für ebenfalls grundsätzlich geeignete Ausgangsstoffe. Die Fette und Öle können Iodzahlen im Bereich von 0 bis 150, vorzugsweise 5 bis 50 aufweisen und dementsprechend im unbelassenen Zustand, partiell oder auch vollständig

gehärtet zum Einsatz gelangen.

Alkanolamine

Typische Beispiele für Alkanolamine, die als Rohstoffe zum Einsatz gelangen können, sind Mono- und/oder Dialkanolamine mit 1 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen wie etwa Methanolamin, Dimethanolamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Propanolamin und Dipropanolamin. Aus anwendungstechnischen Gründen ist der Einsatz von Ethanolamin und Diethanolamin bevorzugt.

Amidierung

In Abhängigkeit des gewünschten Amidierungsgrades können die Triglyceride und die Alkanolamine im molaren Verhältnis – bezogen auf die Anzahl der Carboxylgruppen in den Triglyceriden – 1 : 0,95 bis 1 : 1,4, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1 : 1,2 eingesetzt werden. Der Umsatz steigt mit der Menge an eingesetztem Alkanolamin an, gleichzeitig muß nach Abschluß der Reaktion auch wieder eine entsprechende Menge nichtumgesetzter Einsatzstoffe entfernt werden. Die Amidierung erfolgt in an sich bekannter Weise, d. h. wird vorzugsweise in Gegenwart von sauren Katalysatoren durchgeführt. Typische Katalysatoren sind neben den Mineralsäuren wie z. B. Schwefelsäure vorzugsweise organische Säuren wie beispielsweise Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Sulfobornsteinsäure oder auch tensidische Katalysatoren wie etwa Dodecylbenzolsulfonsäure. Üblicherweise beträgt die Einsatzmenge der Katalysatoren 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Einsatzstoffe. Die Amidierung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 220°C durchgeführt. Als vorteilhaft hat sich ein Bereich von 150 bis 180°C erwiesen, da hier die Reaktion ausreichend schnell abläuft, ohne daß es zu einer Temperaturbelastung und Verfärbung der Produkte kommt. Aus den gleichen Gründen ist es vorteilhaft, die Reaktion unter vermindertem Druck, beispielsweise bei Drücken im Bereich von 2 bis 200, vorzugsweise 50 bis 100 mbar durchzuführen. Zur Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Seite der Zielprodukte empfiehlt es sich – wie schon erwähnt – die Alkanolamine im Überschuß einzusetzen. Als weitere Maßnahme kann man das freiwerdende Glycerin destillativ entfernen. Es ist jedoch ebenfalls möglich, diese Abtrennung erst nach Abschluß der Reaktion beispielsweise durch Phasentrennung vorzunehmen. Ebenfalls empfehlenswert ist es, nichtumgesetztes Alkanolamin nach Abschluß der Reaktion durch Destillation abzutrennen und in die Reaktion zurückzuführen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Fettsäurealkanolamide besitzen ausgezeichnete verdickende und schaumstabilisierende Eigenschaften. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung als Verdickungsmittel zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen, insbesondere Haarshampoos und manuellen Geschirrspülmitteln, in denen sie in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 und insbesondere 1 bis 3 enthalten sein können.

Beispiele

Beispiel 1

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Destillationsaufsatz und Gaskapillare wurden 680 g (1 Mol) raffiniertes Kokosöl und 390 g (3,6 Mol) Diethanolamin vorgelegt, mit 8 g (1 Gew.-%) p-Toluolsulfonsäure versetzt und zunächst 1 h bei einem verminderten Druck von 100 mbar auf 150°C und dann 2 h bei 50 mbar/180°C erhitzt. Während der Reaktion wurde ein Stickstoffstrom über die Mischung geleitet und das freiwerdende Glycerin kontinuierlich abdestilliert. Nachdem die Glycerinabscheidung zum Stillstand gekommen war, wurde das Vakuum gebrochen und die Mischung abgekühlt. Das nicht umgesetzte Diethanolamin wurde abdestilliert. Der Umsatz der Reaktion betrug 92%.

Vergleichsbeispiel VI

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 228 g (1 Mol) Kokosensäuremethylester, 130 g (1,2 Mol) Diethanolamin und 4 g p-Toluolsulfonsäure wiederholt. Freiwerdendes Methanol wurde kontinuierlich abdestilliert. Der Umsatz der Reaktion betrug 85%.

Beispiele 2 bis 4, Vergleichsbeispiele V2 bis V4

Eine wäßrige Ethersulfatlösung wurde mit jeweils 2 Gew.-% der Fettsäureethanolamide aus Beispiel 1 bzw. Vergleichsbeispiel V1 versetzt. Anschließend wurde die Viskosität in Gegenwart von Kochsalz nach der Brookfield Methode (RVT Viskosimeter, 20°C, Spindel 1,10 Upm) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

Viskositätsmessungen

Zusammensetzung / Performance	2	3	4	V2	V3	V4
Sodium Laureth Sulfate	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Feitsäureethanolamid Beispiel 1	2,0	2,0	2,0	-	-	-
Feitsäureethanolamid V. Beispiel V1	-	-	-	2,0	2,0	2,0
NaCl	2,0	2,4	3,2	2,0	2,4	3,2
Wasser	ad 100					
Viskosität [mPas]	650	2750	3800	600	2400	3500

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkanolaniden, bei dem man Triglyceride der Formel (I),



in der R^1CO , R^2CO und R^3CO unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit Alkanolaninen der Formel (II) umgesetzt,



in der R^4 für einen linearen oder verzweigten Hydroxyalkylrest, R^5 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest und R^6 für R^4 oder R^5 steht, und das bei der Amidierung freigesetzte Glycerin entfernt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Triglyceride der Formel (I) einsetzt, in der R^1CO , R^2CO und R^3CO für Acylreste mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Triglyceride einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Babassuöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Olivenöl und Rindertalg.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkanolanine einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Methanolamin, Dimethanolamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Propanolamin und Dipropanolamin.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Triglyceride und die Alkanolanine im molaren Verhältnis – bezogen auf die Anzahl der Carboxylgruppen in den Triglyceriden – 1 : 0,95 bis 1 : 1,4 einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Amidierung in Gegenwart von sauren Katalysatoren durchführt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Amidierung bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 220°C durchführt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Amidierung bei Drücken im Bereich von 2 bis 200 mbar durchführt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man nichtumgesetztes Alkanolamin nach Abschluß der Reaktion durch Destillation abtrennt und in die Reaktion zurückführt.

10. Verwendung von Fettsäurealkanolaniden nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9 als Verdickungsmittel zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.